

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-205444

⑫ Int.Cl.

G 03 C 1/72  
G 03 F 7/08

識別記号

103

序内整理番号

7267-2H  
7124-2H

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 感放射組成物及び感放射記録材料

⑮ 特 願 昭60-34712

⑯ 出 願 昭60(1985)2月25日

優先権主張 ⑰ 1984年2月25日⑮西ドイツ(D E)⑯P 3406927.5

⑰ 発明者 アーノルド・シュネラ ドイツ連邦共和国マインツ21・アステルンヴェーク 41  
-⑰ 発明者 ヴァルター・ヘルヴィ  
ヒ 7 ドイツ連邦共和国バート・ゾーデン・ハーゼンブフアト⑰ 発明者 クルト・エルベス ドイツ連邦共和国フレールスハイム3・フリードリッヒ-  
シュトルツ・シュトラーセ 3⑯ 出願人 ヘキスト・アクチエン  
ゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80

⑰ 代理人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

感放射組成物及び感放射記録材料

## 2. 特許請求の範囲

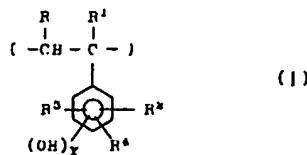
1. a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子骨結合剤、

b) 化学薬の作用下で強酸を形成する化合物、及び

c) 少なくとも1個の複分解可能なC-O-C結合を有しかつ現像液中での可溶性が薬の作用によって増大される化合物

よりなる感放射組成物において、この結合剤がアルケニルフェノール単位よりもなる重合体であることを特徴とする、感放射組成物。

## 2. 重合体が一般式(I)：

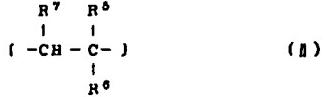


## [式中、

 $R$ は水素原子、シアニド基、アルキル基又はフェニル基を表わし、 $R^1$ は水素原子又はハロゲン原子、シアニド基又はアルキル基であり、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、 $x$ は1~3の数を表わすに相当する単位よりなる、特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

3. 重合体が式(I)に相当する単位及び他のビニル化合物の単位よりなる共重合体である、特許請求の範囲第2項記載の感放射組成物。

4. 他のビニル化合物の単位が一般式(II)：



## [式中、

 $R^6$ は水素原子又はハロゲン原子であるか

又はアルキル基であり、

$R^6$  はアルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、ホルミル基、シアニド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノカルボニル基であり、

$R^7$  は、 $R^6$  がカルボキシル基である場合、 $R^6$  と結合して酸無水物を形成することができる水素原子又はカルボキシル基である)に相当する、特許請求の範囲第3項記載の感放射組成物。

5. 重合体が一般式(I)(但し、Xは1である)に相当する単位よりもなる、特許請求の範囲第2項記載の感放射組成物。

6. 化合物(c)が少なくとも1つのオルトカルボン酸エステル、カルボン酸アミドアセタール、アセタール、エノールエーテル又はアシルイミノカルボネートの群よりもなる化合物である。特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

7. 高分子量結合剤30~90質量% (a)、酸形成化合物0.1~10質量% (b) 及び酸分解可能な化合物5~70質量% (c) よりなる、特許請求の範囲第1項記載の感放射組成物。

8. 支持体ならびに基本的成分として

a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子量結合剤、

b) 化学顕の作用下で強酸を形成する化合物及び

c) 少なくとも1個の酸分解可能なC-O-C結合を有しかつ現像液中での可溶性が酸の作用によつて増大される化合物よりなる記録層から構成された感光性記録材料において、この結合剤がアルケニルフェノール単位よりもなる重合体であることを特徴とする、感放射記録材料。

9. 支持体が可溶性の透明プラスチックシートよりもなり、記録層の他の表面が記録層に対して支持体の場合よりも低い付着力を有する被覆シートによつて被覆されている、特許請求

#### の範囲第8項記載の感放射記録材料。

#### 3 発明の詳細な説明

##### 産業上の利用分野

本発明は、基本成分として、

- a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子量結合剤、
- b) 化学顕の作用下で強酸を形成する化合物及び
- c) 酸によって分解することができる少なくとも1個のC-O-C結合を有する化合物よりなりかつ印刷版及びフォトレジストの製造に使用するのに好適である感放射組成物に関する。

##### 従来技術

ポジ型の感光性組成物、すなわち上記成分よりなりかつ露光部で可溶性にされる感光性被膜を得るために使用される組成物は、刊行物に公知である。

前記組成物の大多数は、エノールホルムアルデヒド結合生成物、特にノボラツクをアルカ

リーカー可溶性結合剤として含有する。使用することができかつ例えば西ドイツ特許明細書第2718254号に記載されている他のアルカリ可溶性結合剤は、無水マレイン酸とステレンの共重合体、ビニルアセテートとクロトン酸の共重合体、メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体、又はクロル酢酸によつて活性されたノボラツクを包含する。該共重合体は、明らかに好ましいものではない。それ故に、知られている全部の商品は、実質的にノボラツクを含有する。しかし、結合剤として使用されるノボラツクは、特別の適用に対して欠点を有する。

合成時に予め測定されているノボラツク側面の化学的構造及び低い分子量のために、この層は比較的脆く、したがつて層の処理中に、例えばマスクと接触させて露光するか又は層をドライレジストとして支持体表面に移層する際に層の破壊が頻々起こる。この特性は、ドライレジスト材料にとって好ましい比較的大きい層厚の場合には特に苗条な作用を示す。

欧州特許公報第0042562号には、アルカリ-可溶性結合剤とともに、他の重合体、例えばポリウレタン、ポリビニルアルキルエーテル、ポリアルキルアクリレート又は水素化ロジン誘導体を、層の可溶性を増大させかつ他の性質を改善するために含有する相当する感光性組成物が記載されている。しかし、該樹脂を添加することによって、ノボラックの場合とは異なる酸樹脂の可溶性の挙動、他の性質、例えば現像可能性、又はアルカリに対する印刷ステンシルの抵抗は、不利に影響を及ぼされる。

o-キノンジアジド及びノボラックを含有する他のボジ型感光性組成物は、公知である。リソグラフィー印刷板の製造に大量に使用される該組成物は、比較的脆い層をも形成する。該感光性系は、特別の性質に変性するために他のアルカリ-可溶性化合物とも組合された。西ドイツ特許明細書第2322230号には、例えばo-ナフトキノンジアジドの種々の感光性化合物と、ポリビニルフェノールとの組合せ物

が記載されている。こうして得られた印刷板は、増大した印刷能力及び改善された腐蝕抵抗の利点を有する。この西ドイツ特許明細書には、ノボラックを含有する層の場合に簡単に行なわれるよう、可塑剤を層に添加することができる事が記載されている。現在に至るまで、該材料は、実際には選択されなかつた。

感光性化合物としてのo-キノンジアジドよりなる組成物は、鏡によつて分解することができる上配化合物よりなる組成物と比較して、感光性が明らかに低いという欠点を有する。これは、特に高い層厚を必要とする適用の際に、例えばドライレジスト処理で不利な作用を示す。

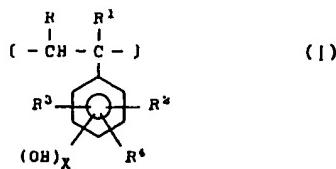
#### 発明が解決しようとする問題点

本発明の課題は、アルカリ性水溶液で現像することができかつ公知の組成物と比較して増大した可溶性を有する感光層を形成する、上配型の感放射線性組成物及び/又は感光性組成物を得ることである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明によれば、

- a) 水に不溶でアルカリ性水溶液に可溶である高分子結合剤、
  - b) 化学薬の作用下で強酸を形成する化合物、及び
  - c) 少なくとも1個の酸分解可能なC-O-C結合を有しあつ現像液中での可溶性が鏡の作用によつて増大される化合物よりなる感放射線性組成物が得られる。
- 本発明による組成物の場合、結合剤は、アルケニルフェノール単位よりなる重合体である。好ましい重合体は、一般式(1)：



式中、

Rは水素原子、シアニド基、アルキル基又はフェニル基を表わし、

R<sup>1</sup>は水素原子又はハロゲン原子、シアニド基又はアルキル基であり、

R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基であり、Xは1～3の数を表わすに相当する単位よりなる。

Rは、水素原子であるか又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特にメチル基であるのが好ましい。R<sup>1</sup>も水素原子であるのが好ましい。R<sup>1</sup>がアルキル基を表わす場合、このアルキル基は、一般に1～4個の炭素原子、特に1又は2個の炭素原子を有することができ；それは、特にメチル基である。

置換分R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>の少なくとも1個は、水素原子であるのが好ましく、特にこれら置換分の少なくとも2個は、水素原子である。置換分R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>がアルキル基又はアルコキシ基を表わす場合、この基は、適当に1～6個、特に1～3個の炭素原子を有する。Xは、3よりも少ないのが好ましく、特にXは1である。

$\chi$  が 1 である場合、ヒドロキシル基は、全ての  $\alpha$ -、 $\beta$ -又は  $\rho$  位にあることができ；ジ置換 ( $\chi = 2$ ) 及びトリ置換 ( $\chi = 3$ ) の場合には、全ての位臓の組合せ、特に  $\alpha$  位及び  $\rho$  位を有することもできる。

若 R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> の位置は、全く制限されず、ヒドロキシル基の位置によつて決定される。

一般に、前記したアルキル基は、環状鎖又は開鎖を有する、分枝鎖状及び非分枝鎖状の飽和基及び不飽和基を表わすものと認めることができ、それは、ハロゲン原子又はヒドロキシル基によつて置換することができるか又はエーテル又はケト基を有することができる。1～3個の炭素原子を有する非分枝鎖状炭化水素基は、好ましいものである。

式(I)に相当する単位よりなる重合体は、専ら式(I)による構造単位を有する単独重合体であることができるか又は式(I)による単量体及び1個又は幾つかの他のビニル単量体よりなる共重合体であることができる。

適當な単独重合体又は共重合体の選択は、そのつど意図する適用及び感光性中の他の成分の型に依存する。結合剤の親水性特性は、例えば体系的に阻水性コモノマーの含量によつて制御することができ、したがつて他の成分を加減することができる。更に、軟化温度を芳香族化合物上の置換分の選択及びなかなかんずくコモノマーの選択によつて調節することができる。

単独重合体又は共重合体の分子量は、それぞれ広範な範囲内で変動することができ；好ましい重合体の場合には、 $M_n$  は、1000～200000であり、特に  $M_n$  は、5000～100000である。ヒドロキシル価は、一般に100～約450の範囲内、特に200～350の間にある。

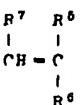
重合体は、カチオン性開始剤、例えば三邦化銅エーテル錯化合物の存在下での相当する単量体の塊重合、乳化重合又は溶液重合によつて得ることができる。また、この単量体のラジカル重合を熱、放射又は開始剤、例えはアゾーピ

ス-イソブチロニトリルの作用によつて行なうこともできる。この様の方法は、“ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (J. Polym. Sci.)”、A-1、7、第2175頁～第2184頁及び第2405頁～第2410頁 (1969年)、刊記されている。

相当するアルケニルフェノールは、例えは順次に置換又は非置換ヒドロキシベンズアルデヒド及びマロン酸から得られるヒドロキシ桂皮酸の脱カルボキシル化によつて得ることができる。更に、非置換又は置換ビスフェノール A のアルカリ分解により置換  $\alpha$ -炭素原子を有するアルケニルフェノールを生じる。また、相当して置換ヒドロキシアルキルフェノールを脱水することもできる。製造法は、“ジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー (Journal of Organic Chemistry)”、第23巻、第544頁～第549頁 (1958年) 及び “ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス (Journal of Polymer Science)”、Polymer Chemistry 版、

第12巻、第2017頁～第2020頁 (1974年)、刊記されている。

アルケニルフェノール又はビニルフェノールのコモノマーとして、一般式：



(式中、

R<sup>6</sup> は水素原子又はハロゲン原子であるか又はアルキル基であり、

R<sup>6</sup> はアルキル基、アルコキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アリール基、ホルミル基、シアニド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基又はアミノカルボニル基であり、

R<sup>7</sup> は、R<sup>8</sup> がカルボキシル基である場合、R<sup>6</sup> と結合して酸無水物を形成することができる水素原子又はカルボキシル基である) で示される化合物は、好ましいものである。

R<sup>6</sup> 又は R<sup>8</sup> がアルキル基である場合、このア

ルキル基は、一般に1～4個の炭素原子を有し； $R^d$ の代表例は、例えば次のものを包含する：1～8個の炭素原子を有するアルコキシ基、2～13個の炭素原子を有するアルキルオキシカルボニル基、2～9個の炭素原子を有するアシル基及び2～5個の炭素原子を有するアシルオキシ基。アミノカルボニル基は、置換されてないか又は1～8個の炭素原子を有する1又は2個のアルキル基によつて置換することができる。

このような化合物の例は、ステレン、 $\alpha$ -クロルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-クロルメチルスチレン、3-クロルメチルスチレン又は4-クロルメチルスチレン、4-ブロムスチレン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、アチルビニルエーテル、アクリルニトリル、アクロレイン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルエステル、エーテルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシリエ

ステル、ヒドロキシエチルエステル及び前記他の2-エチルヘキシルエステル、メタクリルアミド、アクリルアミド、ビニルアセテート、ビニルイソブチルケトン、ならびに無水マレイン酸を包含する。

共重合体の例は、次のものを包含する：

(p-、m-、o-)ビニルフェノール/ステレン共重合体、  
(p-、m-、o-)ビニルフェノール/アルキルメタクリレート共重合体、  
(p-、m-、o-)ビニルフェノール/アルキルアクリレート共重合体、  
(p-、m-、o-)イソプロピルフェノール/ステレン共重合体、  
(p-、m-、o-)イソプロピルフェノール/アルキルメタクリレート共重合体、  
(p-、m-、o-)ビニルフェノール/無水マレイン酸共重合体及び  
イソオイゲノール/無水マレイン酸共重合体。  
共重合体中のアルケニルフェノール単位の割

合は、組成物の他の部分及び意図する選用に依存する。アルケニルフェノール単位20～100モル%、特に40～90モル%を含有する単位体は、普通に本発明による組成物に使用される。

本発明による組成物の製造において、上記結合剤は、酸によつて分解することができる少なくとも1個のC-O-C結合を含有する化合物と組合わされ、その物質を用いて露光下又は高エネルギー放射線の作用によつて酸を形成する。

酸によつて分解することができる化合物としては、紙1に次のものを挙げることができる：  
a) 少なくとも1個のオルトカルボン酸エster及び/又はカルボン酸アミドアセタールの基を有する化合物；この化合物は、重合体特性を有することもでき、前記した基は、主鎖中の結合基として又は側鎖基として存在することができる。

b) 主鎖中に反復アセタール基及び/又は反復ケタール基を有するオリゴマー又はポリマー化

合。

c) 少なくとも1個のエノールエーテル又はメチルイミノカルボネート基を有する化合物。  
感放射線組成物の成分として使用される、型a)に相当する、酸によつて分解することができる化合物は、欧州特許公開公報第0022571号に詳細に記載されており；型b)の化合物を含有する組成物は、西ドイツ特許明細書第2306248号及び同第2718254号に記載されており；型c)の化合物は、欧州特許公開公報第0006626号及び同第0006627号に記載されている。

結合剤及び開裂可能な化合物の型及び性質は、意図する使用に応じて異なることができ；結合剤は、30～90重量%，特に55～85重量%の範囲の割合で存在するのが好ましい。開裂可能な化合物の割合は、5～70重量%の間、特に5～40重量%の間で変動することができる。

多数の他のオリゴマー及びポリマー、例えば

ノボラツク型のフェノール樹脂又はビニル樹合体、例えばポリビニルアセタール、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルエーテル及びポリビニルピロリドン（これらは、それ自体コモノマーによつて変性することができる。）は、付加的に使用することができる。

前記添加剤の最も有効な割合は、適用に因連した条件及び現象条件に対する影響に依存し、それは、一般にアルケニルフェノール樹合体の4%を越えない。特殊な条件、例えば可燃性、付着力、光が等に適合させるために、感光増は、例えばポリグリコール、セルロースエーテル、例えばエチルセルロース、潤滑剤、均染剤、染料及び微粒状助剤のような物質の少がを付加的に含有することができる。

感放射成分を照射した時に特に強酸を形成するか又は脱離する感放射成分として、多数の公知の化合物及び混合物、例えばシアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びインドニウム塩、ハロゲン化合物、オキノンジアジドスル

ホクロリド及び有機金属／有機ハロゲン組合せ物は、使用することができる。

上記のシアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム及びインドニウム化合物は、一般に有機溶剤に可溶であるその塩の形で、通常結晶、例えば四弗化硼酸、六弗化磷酸、六弗化アンチモン酸及び六弗化砒酸を用いる分離により生じる生成物として使用される。

原理的には、ハロゲン化水素酸を形成するハロゲン含有感放射化合物として、光化学フリーラジカル開始剤、例えば炭素原子上又は芳香環中に1個よりも多いハロゲン原子を有するものとしても知られている全ての有機ハロゲン化合物を使用することができる。このような化合物の例は、米国特許明細書第3515552号、同第3536489号及び同第3779778号、西ドイツ国特許明細書第2610842号ならびに西ドイツ国特許公開公報第2243621号、同第2718259号及び同第3337024号に記載されている。前記化合物の中

で、2個のハロゲン化メチル基、特にトリクロルメチル基及びトリアジン核中の芳香族又は不飽和置換分、例えば西ドイツ国特許公開公報第2718259号及び同第3337024号に記載されたものを有するヨートリアジン誘導体は、好みいものである。このハロゲン含有化合物の作用は、スペクトルにより影響を受けかつながら公知の増感剤によつて改善することができる。

適当な開始剤は、例えば、次のものである：4-(シーローブロビルアミノ)ベンゼンジアゾニウムテトラフルオルボレート、4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオルホスフェート及び4-p-トリルメルカプト-2,5-ジエトキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオルボレート、ジフェニルアミン-4-ジアゾニウムスルフェート、4-メチル-6-トリクロルメチル-2-ビロン、4-(3,4,5-トリメトキシスチリル)-6-トリクロルメチル-2

-ビロン、4-(4-メトキシスチリル)-6-(3,3,3-トリクロル-プロペニル)-2-ビロン、2-トリクロルメチルベンズイミダゾール、2-トリブロムメチルキノリン、2,4-ジメチル-1-トリブロムアセチル-ベンゼン、3-ニトロ-1-トリブロムアセチルベンゼン、4-ジブロムアセチル-安息香酸、1,4-ビス-ジブロムメチル-ベンゼン、トリス-ジブロムメチル-ヨートリアジン、2-(6-メトキシナフト-2-イル)-、2-(ナフト-1-イル)-、2-(ナフト-2-イル)-、2-(4-エトキシエチル-ナフト-1-イル)-、2-(ベンゾピラン-3-イル)-、2-(4-メトキシ-アントラシ-1-イル)-、2-(4-スチリル-フェニル)-、2-(フェナントリ-9-イル)-4,6-ビーストリクロルメチル-ヨートリアジン及び実施例中に記載した化合物。

開始剤の量は、開始剤の化学的性質及び混合物の組成に応じて広範に変動することもできる。

有効な結果は、全部の固体に対して約 0.1 ~ 1.0 モル、特に 0.2 ~ 5 モルを使用して得られる。殊に、10 ムを越える厚さを有する感光層の場合には、比較的少量の酸供与体を使用するのが有利である。

感光性組成物は、付加的に可溶性か微粒状の分散可能な染料と混合することができ、意図する目的に応じて UV 吸収剤と混合することもできる。特に、有用であることが見い出された染料は、特にカルビノール塩基の形のトリフェニルメタン染料である。成分の最も有利な定量的割合は、それぞれ個々の場合に予備試験によつて簡単に定めることができる。

複写処理の技術に常用される全ての材料は、感光性組成物に対する支持体として使用するのに好適である。記載することができる例は、プラスチックフィルム、銅被膜を設けた絶縁板、機械的又は電気化学的に粗面化されかつ必要に応じて陽極酸化されたアルミニウム、木、セラミック、ガラス及び硅素を包含し、この硅素の

裏面は、化学的に変換され、例えば硝化硅素又は二酸化硅素を形成していてもよい。

厚さが 10 ムを越える層の好みの支持体は、さらに転写層の一時的支持体として役立つプラスチックフィルムである。この目的のため、また着色フィルムのためには、ポリエスチルフィルム、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムが好み。しかし、ポリオレフィンフィルム、例えばポリプロピレンフィルムを使用することもできる。約 10 ムよりも低い層厚に使用される支持体は、多くの場合に金属である。オフセット印刷版に使用することができる支持材料は、次のものよりなる：付加的に、例えばポリビニルホスホン酸、硅酸塩又は磷酸塩で化学的に前処理された、機械的又は化学的に粗面化され、必要に応じて陽極酸化されたアルミニウム。

被覆は、直接に行なうことができるか又は一時的支持体から、片面又は両面上に銅被膜を有する絶縁板よりなる回路板材料、接着促進前処

理を場合によつては行なつたガラス又はセラミック材料及び硅素スライスに転写することによつて行なうことができる。また、木、繊維及び有利に映写によつて結像されかつアルカリ性現像液の作用に対して抵抗性を有する多數の材料の表面を被覆することもできる。

被覆後の乾燥には、常用の装置及び条件を引き継ぐことができ、この場合には、感放射性の損失なしに約 100 °C 及び短時間 120 °C までの温度に耐える。

常用の光源、例えば蛍光管、パルスキセノン灯、金属ハロゲン化物含有高圧水銀蒸気ランプ及びカーボンアーキ灯は、露光に使用することができる。

本明細書中で、“照射”的用語は、約 500 ムよりも低い波長範囲の化学的の電磁波の作用を意味する。この波長範囲内で放射する全ての照射源は、基本的に適当である。

レーザー照射装置、特にアルゴンイオンレーザーを照射源として装備している自動処理装置

を使用することは、特に有利である。

照射は、電子ビームにより行なうこともできる。この場合、普通の意味において非感光性である酸形成化合物、例えばハロゲン化芳香族化合物又はハロゲン化高分子炭化水素は、可溶化反応の開始剤として使用することができる。また、X 線を画像形成に使用することもできる。

画像に応じて露光したか又は照射した層は、公知方法で、実際に市販のナフトキノンジアド層及びフォトトレジスト組成物に使用したのと同じ現像液を使用して除去することができるか、或いは新規材料の複写導動は、例えば現像液及びプログラム制御される噴霧現像装置のような常用のアクセサリに有利に調整することができる。現像液水溶液は、例えばアルカリ金属構成塩、アルカリ金属硅酸塩又はアルカリ金属水酸化物ならびにさらに促進剤及び場合によつては比較的少量の有機溶剤を含有することができる。特別の場合には、溶剤／水混合物を現像液として使用することもできる。最も有効な現像液は、

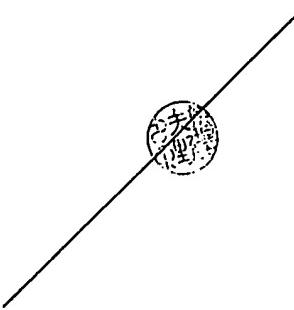
そのつど使用される層を用いて実施される試験により選択することができる。必要に応じて、現像は、機械的に補助することができる。

本発明による感光性組成物を印刷板の製造に使用する場合には、現像された板は、印刷過程での安定性ならびに洗浄剤、現像液及び紫外線により硬化しうる印刷インキに対する抵抗性を増大させるために、ジアゾ層が英國特許明細書第1154749号に開示されたように高められた温度に短時間加熱することができる。

本発明によれば、支持体及び上記の感放射組成物を有する記録層よりなる感放射記録材料が、アルカリ現像剤水溶液中の層の可溶性を増大させかつさらに層の照射した部分をアルカリ現像剤水溶液を用いて除去するような程度の用量で画像に応じて化学膜で照射されるレリーフ画像の製造法も得られる。本発明による方法において、記録層は、ビニルフェノール単位を有する重合体よりなる結合剤を含有する。

本発明によれば、優れた可溶性を有するポジ

型層は、有効に製造され、このポジ型層がそれを乾燥被膜の形で処理する場合に基板によく付着するという利点を示し、かつ約20~100μ及びそれよりも高い比較的大きい層厚であっても層中に全く亀裂又は破壊を示さない。なかんずく、チッピングは切断手段で起こらない。



#### 実験例

以下に、本発明による方法の実験例ならびに本発明による組成物の製造例及び適用例を記載する。

実験例ならびに製造例及び適用例において、%及び量比は、別記しない限り、重量による割合を意味する。

#### 例1

オフセット印刷板を製造するために、次の被膜溶液を得る：

P-ヒドロキシスチレン及びブチルメタクリレートの共重合体(ヒドロキシルカ 26.0 : ジメチルホルムアミド中の換算比粘度0.35 dl/g) 4重筋部、

トリエチレングリコール及びブチルアルデヒドから得られたポリアセタール 1.2重筋部、

2-(4-エトキシナフト-1-イル)-4,6-ビーストリクロルメチル-2-トリアジン 0.05重筋部、

クリスタルバイオレット塩基

#### 0.01 重筋部及び

メチルエチルケトン 94.7重筋部。

この被膜溶液をラッピングによって粗面化されたアルミニウムシートを被覆するため伸用する。乾燥後、1.0~1.5μの範囲内の層厚を得る。

このシートを5kWの金具ハロゲン化物灯の下で5秒間露光し、次に10分間曝らせて、このシートを次の浴液で現像する：

メタ硫酸ナトリウム・9H<sub>2</sub>O 5.3重筋部、  
磷酸三ナトリウム・12H<sub>2</sub>O 3.4重筋部、  
磷酸二水素ナトリウム(無水)0.3重筋部、  
水 91.0重筋部。

現像過程で、光線が照射された感光層の部分は除去され、露光されてない現像領域は、支持体上に残留する。大きい印刷能力は、こうして得られた印刷板から得られる。

#### 例2

ポジ型のドライレジストを得るために、  
P-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン及び

ヘキシルメタクリレートの共重合体（ヒドロキシル価 246：ジメチルホルムアミド中の換算比粘度 0.36 dL/g） 4.0 重畳部、

トリエチレングリコール及びブチルアルデヒドから得られたポリアセタール 1.1.7 重畳部、

2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ピーストトリクロルメチル-8-トリアジン 0.5 重畠部及び  
クリスタルバイオレット塩基 0.1 重畠部を、  
エタノール 5.0 重畠部及び  
メチルエチルケトン 6.0 重畠部に浴解する。

この浴液を厚さ 2.6 μ の二枚延伸したヒートセットポリエチレンテレフタレートフィルム上に回転貯布し、次に 100°C で 10 分間後処理する。2.5 μ の層厚が生じる。ダスト及び接着剤から保護するように、ポリエチレンカバーフィルムを付加的に前に貼合せる。

このドライレジスト被膜は、優れた可溶性を示す。支持フィルム上に存在するレジスト被膜

は、層中に亀裂又は裂け目を生じることなしに簡単に折疊される。

印刷回路板を製造するために、カバーフィルムをこのドライレジスト被膜から剥き取り、次に市販の貼合せ機を使用し、ドライレジスト被膜を、厚さ 3.5 μ の銅接着膜を片面又は両面上に有する絶縁材料よりなる消泡した、前加熱した支持体に貼合せる。支持フィルムの剥離及び後処理の後、この材料をオリジナルの下で 5kW の金属ハロゲン化物灯を使用して（距離 110 mm）約 50 秒間露光し、次に 10 分間曝らせて例 1 に記載の現像液中で 1 分間現像する。形成されたレジストステンシルは、殊に銅及び Pb/Sn-合金の電気メッキを取出せると、優れた電気メッキ抵抗性を示す。

こうして処理された板は、その後再び露光しつつ現像することができる。取出した銅をエッチングした後、印刷回路板は得られる。

#### 例 3

例 2 を繰り返すが、ヒドロキシル価 280

及びジメチルホルムアミド中の換算比粘度 0.478 dL/g を有する 4-ヒドロキシステレン及び 2-エチル-ヘキシルメタクリレートの共重合体を、4-ヒドロキシ-3-メトキシステレン及びヘキシルメタクリレートの共重合体の代りに使用する。

この場合も、可溶性及び銅基板への付着力が優れているボジ型のドライレジストが得られる。

#### 例 4

4-イソプロペニルフェノール及びメチルメタクリレートの共重合体（ヒドロキシル価 310、ジメチルホルムアミド中の換算比粘度 0.189 dL/g） 8 重畠部、

オルト邻位トリメチルを 4-オキサ-6,6-ピス-ヒドロキシメチル-オクタン-1-オールと縮合させることによつて得られた高分子量オルトエスチル 0.8 重畠部、

2-(4-ステリルフェニル)-4,6-ピーストトリクロルメチル-8-トリアジン 0.03 重畠部及び

メチルエチルケトン 1.8 重畠部中の  
クリスタルバイオレット塩基 0.01 重畠部  
から構成された被膜浴液を、ワイナブラシを用いて粗面化したアルミニウム支持体上に散布し、乾燥する。得られた感光層は、約 1.5 g/m<sup>2</sup> の層量を有する。

印刷板を例 1 に記載した光源を使用してオリジナルの下で 5 秒間露光する。

NaOH	0.6 %、
メタ珪酸ナトリウム・5H <sub>2</sub> O	0.5 % 及び
水	97.9 % 中の
ロープタノール	1.0 %

よりなる浴液を用いて 30 秒間現像した後、オリジナルの明確なコピーが得られる。照射されてない部分は、オフセット印刷板に常用されているような脂溶性インキで着色することができる。

#### 例 5

フォトレジスト浴液を  
4-ヒドロキシステレン及びステレンの共重

合体(ヒドロキシル価 260:ジメチルホルムアミド中の換算比粘度 0.176 dL/g)

1.25重畳部、

トリエチレングリコール及び2-エチル-ブチルアルデヒドのポリアセタール 2.1重畳部  
2-(4-スチリル-フェニル)-4,6-ビストリクロルメチル-8-トリアジン

0.1重畳部

及び2-エトキシ-エチルアセテート

8.5重畳部中の

クリスタルバイオレット塩基 0.05重畳部から得る。

次に、この溶液を0.2μの孔直径(millipore)を有するフィルターに通過させる。

レジストを810<sub>2</sub>被膜を有するウエフラー上に回転散布し、1.0μの層厚を処理中に得る。

その後に、試験面像マスクをウエフラーと緊密に接触させて置き、このウエフラーを4.5mW/cm<sup>2</sup>の強度を有する波長365nmの紫外線に15秒間露光する。

次に、10分間遅らせて、現像を例1の現像液を使用して40秒間実施する。

得られた面像パターンは、1.0μの分解能を示す。

#### 例6

フォトレジスト溶液を

4-ヒドロキシスチレン及びヘキシルメタクリレートの共重合体(ヒドロキシル価 290:ジメチルホルムアミド中の換算比粘度 0.55 dL/g)

5.5重畳部、

例5に記載のポリアセタール 1.5重畳部、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビストリクロルメチル-8-トリアジン

0.4重畳部、

クリスタルバイオレット塩基 0.07重畳部、エタノール

1.70重畳部

から得る。

この溶液を使用し、例2に相当する、以降25μのポジ型ドライレジスト被膜を得る。ドライレジストは、上記方法で印刷回路板を製造

するために使用することができる。レジストは、優れた可塑性及び網に対する良好な付着力を示す。

共重合体を同量のノボラックによつて代えた、上記組成物のドライレジストは、フレークの形成及び切断時の破壊を示し、さらにレジスト膜は、カバーフィルムを剥ぎ取つた際に膜々支持体から剥がされる。

#### 例7

次に、新規の結合剤が電子ビームに敏感である間に使用するのに好適であることを示す:

約1μの厚さで樹械的に裏面化されたアルミニウムに適用されかつ

例6による共重合体 7.0重畳部、

2-ブチル-2-エチル-プロパンジオールのビス-(5-ブチル-5-エチル-1,3-ジオキサン-2-イル)-エーテル

2.5重畳部及び

例1に記載したトリアジン 5重畳部から構成されている所を11kVの電子ビーム

で照射する。

5μAのビーム電流を用いると、例1の現像液を120秒間作用させた後に10cm<sup>2</sup>の領域を可溶化するのに4秒間の照射時間で十分であり:これは、74.10<sup>3</sup> cps/cm<sup>2</sup>の上記放の感度に相当する。

#### 例8

フォトレジスト溶液を

イソオイグノール及び無水マレイン酸の共重合体(換算比粘度:ジメチルホルムアミド中で0.343 dL/g)

1.0重畳部、

例1に記載したポリアセタール 1.9重畳部、2-(4-スチリル-フェニル)-4,6-ビストリクロルメチル-8-トリアジン

0.1重畳部及び

1-メトキシ-2-プロパノール 4.0重畳部から得る。

次に、この溶液を0.2μの孔直径を有するフィルターに通過させる。810<sub>2</sub>被膜を有するウエフラー上への回転散布後、1.2μの層厚が生

じる。

その後に、試験図像マスクをウエファーと緊密に接触させて置き、露光を  $4.5 \text{ mW/cm}^2$  の強度を有する波長  $365 \text{ nm}$  の紫外線を使用して 15 秒間実施する。

次に、10 分間曝らせて、現像を例 1 の現像液 ( $\text{H}_2\text{O}$  で 1 : 1 に稀釈した) を使用して 30 秒間行なう。

得られた図像パターンは、 $1.5 \mu$  の分解能を示す。

#### 例 9

ないレジスト層を得るために、

3-ヒドロキシスチレン及びローヘキシルメタクリレートの共重合体（ヒドロキシル価 298、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.30）  
13.5 重畳部、  
クレゾール-ホルムアルデヒドノボラツク（  
DIN 53181による軟点範囲  $105\text{--}120^\circ\text{C}$ ）  
5.8 重畳部、  
例 1 に記載したポリアセタール 5.3 重畳部、

気メツキ抵抗性を示す。鉛／銅の電気メツキの折出ならびに繰り返される微細化及びエッティングの後で、印刷回路板が得られる。

#### 例 10

4-ヒドロキシスチレン及びローヘキシルメタクリレートの共重合体（ヒドロキシル価 309、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.289 dL/g）  
20.0 重畳部、

例 1 に記載したポリアセタール

5.3 3 重畳部、

例 9 に記載したトリアジン 0.14 重畳部、  
クリスタルバイオレット塩基 0.02 重畳部、  
変性シリコールグリコール

0.0025 重畳部及び

メチルエチルケトン 20.0 重畳部  
から構成された被覆溶液を使用し、プラツシングによつて粗面化したアルミニウムシートを被覆する。乾燥後、 $1.0\text{--}1.5 \mu$  の範囲内の膜厚が得られる。

この層は、優れたレペリング性によつて区別

2-(3-メトキシ-ナフト-2-イル)-  
4,6-ビーストリクロルメチレン-8-トリ  
アジン 0.15 重畳部、  
クリスタルバイオレット塩基

0.02 重畳部及び  
メチルエチルケトン 6.85 重畳部  
から溶液を得る。

トリクロル酢酸及びポリビニルアルコールよりなる溶液で前処理した、ポリエチレンテレフタレートの二軸延伸した、ヒートセットの以さ 26  $\mu$  のフィルムをこの溶液で散布し、厚さ 18  $\mu$  の不透のレジスト層がその上に形成されるような方法で乾燥する。

印刷回路板を製造するためには、このドライレジストを例 2 に記載したように予熱した支持体に貼合せ、かつオリジナルの下で 5 kW の金属ハロゲン化物灯を使用して 50 秒間露光する。次に、10 分間曝らせて、現像を濃度 1% の NaOH 溶液を用いて実施する。

生じる図像パターンは、優れた付着力及び化

される。

例 1 に記載した光源を使用してのオリジナルの下での露光及び例 1 に記載した現像液を用いての現像の後、オリジナルの明確なコピーが得られる。露光されてない領域は、脂溶性インキで着色することができ、こうして得られた印刷板は、多数のコピーを印刷するために使用することができる。

#### 例 11

ポジ型のドライレジストを得るために、

4-ヒドロキシスチレン及びメチルアクリレートの共重合体（ヒドロキシル価 263、ジメチルホルムアミド中での換算比粘度 0.402 dL/g）  
10 重畳部、

例 1 に記載したポリアセタール 2.1 重畳部、  
例 4 に記載したトリアジン 0.1 重畳部及び  
メチルエチルケトン 3.0 重畳部中の  
クリスタルバイオレット塩基 0.015 重畳部  
から構成された溶液を例 2 の記載と同様にポリエチレンテレフタレートフィルム上に回転散布

する。生じるドライレジスト被膜は、著しく良好な弾性を有する。

このドライレジスト被膜は、例2と同様に印刷回路板を製造するために使用することができる。

代理人弁理士 矢野敏雄  
(ほか1名)

